

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OHSHIMA, Masataka  
Ohshima Patent Office  
Fukuya Building  
3, Yotsuya 4-chome  
Shinjuku-ku  
Tokyo 160-0004  
JAPON

JUL 19 2000



Date of mailing (day/month/year) 06 July 2000 (06.07.00)	
Applicant's or agent's file reference G-180 (TJ)	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP00/03060	International filing date (day/month/year) 12 May 2000 (12.05.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 01 June 1999 (01.06.99)
Applicant TEIJIN LIMITED et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
01 June 1999 (01.06.99)	11/153539	JP	03 July 2000 (03.07.00)
30 June 1999 (30.06.99)	11/185184	JP	03 July 2000 (03.07.00)
30 June 1999 (30.06.99)	11/185185	JP	03 July 2000 (03.07.00)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Somsak Thiphrakesone  Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 G-180 (TJ)	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/03060	国際出願日 (日.月.年) 12.05.00	優先日 (日.月.年) 01.06.99
出願人(氏名又は名称) 帝人株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第        図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/00, C09D201/00, C09D167/00, B32B27/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/00, C08G63/00-64/42, B41M5/38-5/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 911152, A2 (Mitsubishi Polyester Film Corporation) 28. 4月. 1999 (28. 04. 99) 全文 & JP, 11-123801, A&KR, 99037318, A  EP, 835752, A2 (Diafoil Hoechst Co Ltd) 15. 4月. 1998 (15. 04. 98)	1-3, 6, 10, 11, 13-20, 22-26

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 08. 00

国際調査報告の発送日

15.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲

2H

9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	全文 & JP, 10-109472, A	1-3, 11, 13- 15, 17-19, 22- 26
Y	JP, 10-287039, A (東レ株式会社) 27. 10月. 1998 (27. 10. 98) 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6, 9-16, 18-20, 24-26
P, Y	EP, 953440, A2 (Mitsubishi Polyester Film Corporation) 3. 11月. 1999 (03. 11. 99) 全文 & JP, 11-301104, A	1-3, 6, 10, 11, 13-20, 22-26

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000 年 12 月 7 日 (07.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/73081 A1

(51) 国際特許分類: B41M 5/00, C09D  
201/00, 167/00, B32B 27/36

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03060

(22) 国際出願日: 2000 年 5 月 12 日 (12.05.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願平 11/153539 1999 年 6 月 1 日 (01.06.1999) JP  
特願平 11/185184 1999 年 6 月 30 日 (30.06.1999) JP  
特願平 11/185185 1999 年 6 月 30 日 (30.06.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 哲男

(YOSHIDA, Tetsuo) [JP/JP]. 北澤 諭 (KITAZAWA, Satoshi) [JP/JP]. 西郷 孝 (SAIGO, Takashi) [JP/JP]. 福田雅之 (FUKUDA, Masayuki) [JP/JP]. 矢野真司 (YANO, Shinji) [JP/JP]; 〒229-1105 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社 相模原研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER FILM FOR INK IMAGE RECEIVING SUBSTRATE AND INK IMAGE RECEIVING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: インク受像基材用ポリエステルフィルムおよびインク受像基材

(57) Abstract: A white, biaxially orientated polyester film for an image receiving substrate for use in an ink-jet printer, which satisfies the following requirements (1) to (4): (1) the content of titanium oxide particles having an average particle diameter of 0.1 to 0.5  $\mu$ m in said polyester film is 5 to 20 wt %, (2) said polyester film has an average gloss of 65 to 95 %, (3) said polyester film has an X-ray diffraction intensity ratio (F-1/F-2) in the range represented by the formula (1):  $0.05 \leq F-1/F-2 \leq 0.15$  wherein F-1 represents an X-ray diffraction intensity by (110) plane parallel with the surface of the film, and F-2 represents an X-ray diffraction intensity by (100) plane parallel with the face of the film, and (4) said polyester film has a static friction coefficient of 0.3 to 0.6; and an image receiving substrate for use in an ink-jet printer. The image receiving substrate for use in an ink-jet printer is excellent in adhesiveness, gloss, hiding property and conveyability.

[続葉有]

WO 00/73081 A1



---

(57) 要約:

下記要件 (1) ~ (4) を満足するインクジェットプリンター受像基材用白色二軸配向ポリエステルフィルムおよびインクジェットプリンター受像基材。

(1) 該ポリエステルフィルム中における、平均粒径  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  を有する酸化チタン粒子の含有量が  $5 \sim 20$  重量% である、

(2) 該ポリエステルフィルムは、平均光沢度が  $65 \sim 95\%$  である、

(3) 該ポリエステルフィルムは、X線回折強度比 ( $F-1/F-2$ ) が下記式

(1) の範囲である、

$$0.05 \leq F-1/F-2 \leq 0.15 \quad (1)$$

(式中  $F-1$  はフィルム表面に平行な  $(1\bar{1}0)$  面によるX線回折強度、 $F-2$  はフィルム面に平行な  $(100)$  面によるX線回折強度を示す。) かつ

(4) 該ポリエステルフィルムは、静摩擦係数が  $0.3 \sim 0.6$  の範囲である。

本発明のインクジェットプリンター受像基材は、接着性、光沢性、隠蔽性および搬送性に優れている。

## 明 細 書

## インク受像基材用ポリエステルフィルムおよびインク受像基材

## 5 発明の詳細な説明

## 発明の属する技術分野

本発明は、白色二軸配向ポリエステルフィルムに関する。さらに詳しくは、インクジェットプリンター受像基材に使用するための、接着性、光沢性、陰蔽性、搬送性に優れた白色二軸配向ポリエステルフィルムに関する。

## 10 従来の技術

ポリエチレンテレフタレートフィルムに代表されるポリエステルフィルムは、受像基材用フィルムのベースフィルムとして従来より広く使用されている。近年、カラープリンターの需要に伴い、インクジェット方式等の新しい印字方式が発展してきた。このような印字方式用の受像基材用フィルムでは、特開昭6  
15 4-36479号公報、特開平1-95091号公報で提案されているように、フィルム上にインク受像層の形成が必要となる。このインク受像層には多孔質でインクの吸収性が良好なものが使用されるが、このインク受像層はベースフィルムとして用いるポリエステルフィルムに対する接着性が乏しい。

一方受像基材としての需要が増大してくるにつれて、高光沢の白色フィルムの需要が高まってきている。ポリエステルに酸化チタンや炭酸カルシウムなどの白色無機粒子を多量に添加して白色ポリエステルフィルムを得ることはよく知られている。また、ポリエステルにポリプロピレンなどのポリオレフィンを添加して低密度白色ポリエステルフィルムを得ることもよく知られている。ところが、ポリオレフィンを添加したフィルムではオレフィンが露出するために  
25 印刷性の悪さやロール汚れに起因する生産性の低さ、また、光沢が低い問題が発生する。それらを防止するために積層したフィルムとする方法（特開平7-157581号公報、特開平2-26739号公報など）が提案されたが、オレフィンを添加した場合は、いずれも白色フィルムを折った時に折れじわが顕

著に目立ち見苦しいものとなる。

発明が解決しようとする課題

本発明の第1の目的は、高い光沢を有し、隠蔽性、搬送性に優れ、かつ折れじわの発生しない、インクジェットプリンター受像基材に適した白色ポリエステルフィルムを提供することにある。

本発明の第2の目的は、インク受像層との接着性に優れ、かつ隠蔽性を兼備した、インクジェットプリンター受像基材に適したインク受像層易接着ポリエステルフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

10 本発明者らの研究によれば、前記本発明の目的は、下記（Ⅰ）インクジェットプリンター受像基材用の白色二軸配向ポリエステルフィルムおよび（Ⅱ）インクジェットプリンター受像基材用の白色二軸配向ポリエステル積層フィルムによって達成されることが見出された。

15 （Ⅰ）下記要件（1）～（4）を満足するインクジェットプリンター受像基材用白色二軸配向ポリエステルフィルム。

（1）該ポリエステルフィルム中における、平均粒径0.1～0.5 μmを有する酸化チタン粒子の含有量が5～20重量%である、

（2）該ポリエステルフィルムは、平均光沢度が65～95%である、

20 （3）該ポリエステルフィルムは、X線回折強度比（F-1/F-2）が下記式（1）の範囲である、

$$0.05 \leq F-1/F-2 \leq 0.15 \quad (1)$$

（式中F-1はフィルム表面に平行な（110）面によるX線回折強度、F-2はフィルム面に平行な（100）面によるX線回折強度を示す。）

かつ

25 （4）該ポリエステルフィルムは、静摩擦係数が0.3～0.6の範囲である。

（Ⅱ）前記（Ⅰ）項に記載の白色二軸配向ポリエステルフィルムの少なくとも片面に下記（A）～（C）の組成より実質的になる塗膜層が形成されたインクジェ

ットプリンター受像基材用の白色二軸配向ポリエステル積層フィルム。

(A) 二次転移点が20～90℃のコポリエステル50～80重量%

(B) 水溶性高分子化合物10～30重量%および

(C) 平均粒径20～80 nmの微粒子3～25重量%

5 以下本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明のポリエステルフィルムを構成するポリエステルとしては、ジオールとジカルボン酸とから縮重合によって得られるポリエステルであり、ジカルボン酸としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等に  
10 代表されるものであり、またジオールとは、例えばエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 6-ヘキサ  
ンジオール等で代表されるものである。ポリエチレンテレフタレートまたはポ  
リエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートが好ましく、特にポリエ  
チレンテレフタレートが好ましい。また、これら芳香族ポリエステルはホモポリ  
15 マーであっても、共重合ポリマーであってもよい。共重合ポリマーの場合共  
重合成分としては、例えばジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、  
ポリアルキレングリコールなどのジオール成分およびアジピン酸、セバシン酸、  
フタル酸、イソフタル酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウム  
スルホイソフタル酸などのジカルボン酸成分が挙げられる。これらの共重合成  
20 分は全ジカルボン酸成分当り、15モル%以下、好ましくは10モル%以下の  
割合で使用される。

本発明においては、ポリエステルフィルム中に、酸化チタン粒子を含有させて白色フィルムとする。使用する酸化チタン粒子は、平均粒径が0.1～0.5  $\mu\text{m}$ 好ましくは0.1～0.4  $\mu\text{m}$ であり、添加量は5～20重量%好ましくは6～15重量%の範囲であること。平均粒径が0.1  $\mu\text{m}$ 未満のものは分散性が極端に悪くなり、粒子の凝集が起こり生産工程上のトラブルが発生したり、フィルムに粗大突起を形成し光沢の劣ったフィルムになる可能性がある。  
25 一方、0.5  $\mu\text{m}$ を超えるとフィルムの表面が粗くなり光沢が低下する。また、

添加量が5重量%未満であると隠蔽性に劣るフィルムとなり良好な製品が得られない。一方、20重量%を超えるとフィルムの延伸性が低下し、生産効率が著しく悪くなる。

本発明のポリエステルフィルム中には、搬送性を向上させるために、酸化チタン粒子以外の不活性粒子を添加することができる。

酸化チタン以外の不活性粒子は、平均粒径が0.01~5.0 $\mu$ mであり、添加量は0.01~0.5重量%の範囲である。かかる不活性粒子は無機粒子あるいは有機粒子のいずれでもよい。無機粒子としては、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が例示でき、有機粒子としてはシリコーン粒子等が例示できる。これらの中、シリカ粒子が好ましい。不活性粒子の平均粒径が0.01 $\mu$ m未満の場合は搬送性をさらに向上させることができず、5.0 $\mu$ mを超えるものは光沢度の低下をもたらす。

なお、酸化チタン粒子および酸化チタン以外の不活性粒子のいずれの粒子も、分散性を向上させるためにステアリン酸等の脂肪酸およびその誘導体（表面処理剤）を用いて表面処理し、分散性を改良することが好ましく、特に酸化チタン粒子に該処理を施し分散性を改良することはフィルムの光沢度が向上するので好ましい。また、酸化チタン粒子および他の不活性粒子はポリエステルへ添加含有させる前に、粒径調整または粗大粒子除去などの精製プロセスを施すことが好ましい。精製プロセスの工業的手段としては、粉碎手段として例えばジェットミル、ボールミル等が挙げられ、また分級手段として例えば乾式もしくは湿式遠心分離機等が挙げられる。なお、これらの手段は2種以上を組合せ、段階的に実施してもよいのはもちろんである。また、粒子をポリエステルに含有させる方法としては各種の方法を用いることができる。その代表的な方法として、下記（a）~（c）のような方法を挙げることができる。

（a）ポリエステル合成時のエステル交換反応もしくはエステル化反応終了前に添加、もしくは重縮合反応開始前に添加する方法。

（b）ポリエステルに添加し、熔融混練する方法。

（c）上記（a）および（b）の方法において酸化チタン粒子や他の不活性粒

子を多量添加したマスターペレットを製造し、これら粒子を含有しないポリエステルと混練し、所定量の含有量を含む方法。なお、前記（a）のポリエステル合成時に添加する方法を用いる場合には、酸化チタン粒子や他の不活性粒子をあらかじめグリコールに分散したスラリーとして、添加することが好ましい。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、前記した方法によって、酸化チタン粒子または酸化チタン粒子と他の不活性粒子との混合粒子を含有する芳香族ポリエステルを製造し、後述する製膜手段によって延伸および熱処理することによって得ることができる。製膜手段およびその条件については、後で詳しく述べるが、まず本発明における二軸配向ポリエステルの物性について説明する。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、平均光沢度が65.0～95.0%、好ましくは70～90%である。平均光沢度が65%未満になると、光沢が低下し、インクジェットプリンター受像基材として不適なものとなる。一方平均光沢度が95%を超えると、光沢性は十分満足できるが、フィルム表面が平坦になりすぎ、搬送性に劣るフィルムとなる。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、厚みが50～250 $\mu$ m、好ましくは60～220 $\mu$ mの範囲である。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、X線回折強度比（F-1/F-2）が下記式（1）の範囲である、

$$0.05 \leq F-1/F-2 \leq 0.15 \quad (1)$$

（式中（F-1）はフィルム表面に平行な（1 $\overline{1}$ 0）面によるX線回折強度、（F-2）はフィルム面に平行な（100）面によるX線回折強度を示す。）

前記X線回折強度比（F-1/F-2）は0.05～0.15の範囲であり、好ましくは0.07～0.12の範囲である。このX線回折強度比を上記範囲とするには、フィルムの製膜工程での縦横の延伸温度および倍率のを後述する範囲から選択することにより達成することができる。X線回折強度比が0.05未満であると製膜安定性が低下する。他方X線回折強度比が0.15を超える

とフィルムの平均光沢度が低下する。

- また本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、静摩擦係数が0.3～0.6、好ましくは0.31～0.57の範囲である。この範囲とするには、前記酸化チタン粒子および他の不活性粒子の前述した添加量をポリエステル中に配合することによって達成される。フィルムの静摩擦係数が0.3未満の場合、
- 5 フィルムの光沢度が低下し、0.6を超えるとフィルムの搬送性が低下する。

- 本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、150℃で30分間熱処理した時の熱収縮率が小さく、その値が2%以下、好ましくは1%以下である。熱収縮率が2%を超えると、インクジェットプリンター受像基材として不適切なものとなる。
- 10

さらに本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、その表面における中心線平均粗さ(Ra)が30～100nm、好ましくは35～80nmの範囲であるのが望ましい。

- 本発明においては、平均光沢度の高いフィルムを提供することを課題とする
- 15 が、平均光沢度は、前述の酸化チタンおよび他の不活性粒子の添加量や他の不活性粒子の種類に加え、フィルムの分子配向にも依存する。具体的には分子配向係数(MOR)が1.1～4.0の範囲好ましくは1.2～3.8の範囲を満足することが好ましい。分子配向係数(MOR)を上記範囲とするには、後述の延伸条件、特に縦横の延伸倍率を選択することにより得ることができる。
- 20 配向と平均光沢度との関係は明らかではないが、高配向にすることによってフィルムに添加されている滑剤の突起形成が抑制され、その効果でフィルム表面の表面粗さが低下し、その結果として基材フィルムの平均光沢度が高くなると推定される。従って、MORが1.1未満であるフィルムは、低配向が原因で平均光沢度が下がり、またフィルムの厚み斑も悪く製品として好ましくない。
- 25 一方MORが4.0を超えると、高配向フィルムとなるので製膜安定性が悪く生産性が劣る。

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、インクジェットプリンター受像基材に使用されるので、白色であり、その平均光沢度が前記範囲であるが、さらに



望ましくは、光学濃度が0.7～1.6の範囲を満足することである。この光学濃度をかかるとする範囲とするには酸化チタン粒子の添加濃度を選択することにより達成できる。光学濃度が0.7未満だと隠蔽性が不足し裏側が透けて見え好ましくない。他方1.6を超えるフィルムを製造するには酸化チタン粒子の添加濃度を必要以上に高くする必要がある、結果的にフィルムの強度が弱くなったり、製膜性が困難になるので好ましくない。

前述したように本発明のフィルムは白色であり、その白色の程度は、CIE 1976に定義された明度(L\*)および彩度(C\*)で表して下記式(1)～(3)を満足する範囲である。

10 
$$L^* \geq 90 \quad (1)$$

$$C^* \geq 3 \quad (2)$$

$$2L^* + C^* \geq 190 \quad (3)$$

(上記式中、 $C^* = \{(a^*)^2 + (b^*)^2\}^{1/2}$ である。)

明度(L\*)および彩度(C\*)が(1)～(3)のいずれかの式を満足しない場合、フィルムの色相が暗くなり、インクジェットプリンター受像基材として適さなくなる。明度(L\*)および彩度(C\*)が上記式(1)～(3)を満足するフィルムを得るためには、酸化チタン粒子の平均粒径および添加濃度を前述の範囲で選択すること、あるいはフィルムの色相を改善する添加剤を添加することで達成できる。例えば、b\*値を調整するためには蛍光増白剤を添加することが有効である。

本発明によれば前記二軸配向ポリエステルフィルムが提供されるが、さらにこのフィルムの少なくとも片面に下記(A)～(C)の組成より実質的になる塗膜層が形成されたインクジェットプリンター受像基材用の白色二軸配向ポリエステル積層フィルム(以下単に“積層フィルム”ということがある)が提供される。

25 (A) 二次転移点が20～90℃のコポリエステル50～80重量%

(B) 水溶性高分子化合物10～30重量%および

(C) 平均粒径20～80nmの微粒子3～25重量%

ポリエステルの表面に形成される塗膜層は、前記(A)、(B)および(C)よ

り実質的になる組成を有しているが、その塗膜層の厚みは0.02~1 $\mu$ m、好ましくは0.03~0.8 $\mu$ mの範囲が望ましい。

また塗膜層の表面における表面エネルギーは54~70mN/m、好ましくは55~67mN/mの範囲が望ましい。

- 5 次に積層フィルムの表面に形成される塗膜層の成分について説明する。

塗膜層における(A)コポリエステルは、二次転移点(T<sub>g</sub>)が20~90℃、好ましくは25~80℃である。このT<sub>g</sub>が20℃未満の場合、積層フィルムがブロックしやすく、一方90℃を超えるとフィルムの削れ性や接着性が低下するので好ましくない。

- 10 塗膜層において(A)コポリエステルは、その層を形成する組成物を基準にして50~80重量%、好ましくは55~75重量%含有されている。

(A)コポリエステルは、それを構成する全ジカルボン酸成分中、スルホン酸塩基を有するジカルボン酸成分の割合が1~16モル%、好ましくは1.4~14モル%であるものが望ましい。

- 15 (A)コポリエステルを形成する全ジカルボン酸成分中、スルホン酸塩基を有するジカルボン酸成分の割合が1モル%未満ではコポリエステルの親水性が不足し、一方16モル%を超えると塗膜層の耐湿性が低下するので望ましくない。

- かかる(A)コポリエステルは、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、5-スルホイソフタル酸、トリメリット酸、ジメチロールプロピオン酸等のカルボン酸成分および5-Naスルホイソフタル酸、5-Kスルホイソフタル酸、5-Kスルホテレフタル酸等のスルホン酸塩基を有するジカルボン酸成分と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ビスフェノール-Aのアルキレンオキシド付加物等のヒドロキシ化合物成分とから構成されるポリエステルであって、水溶液、水分散液または乳化液として使用される。
- 20
- 25

塗膜層における（Ｂ）水溶性高分子化合物は、その層を形成する組成物を基準にして１０～３０重量％、好ましくは１２～２５重量％含有されている。（Ｂ）水溶性高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよびポリエチレングリコールからなる群から選ばれた少なくとも１種が使用される。

- 5      この（Ｂ）成分としてのポリビニルアルコールは、ケン化度が７５～９５モル％であるものが好ましい。このケン化度が７５モル％未満では塗膜の耐湿性が低下し、一方９５モル％を超えるとインク受像層に対する接着性が低下するので好ましくない。さらに、ポリビニルアルコールはケン化度７４～９１モル％のカチオン変性したものが、インク受像層との接着性が良好のため好ましい。また、
- 10    ポリビニルピロリドンは、Ｋ価が２６～１００であるものが好ましい。このＫ価が２６未満では塗膜の強度弱いので好ましくない。また、Ｋ価が１００を超えるとインク受像層に対する接着性が低下するため好ましくない。

ポリビニルピロリドンは、平均分子量が４０，０００以上のものが塗膜層の塗膜の耐削れ性が優れたものとなるので好ましい。

- 15    また（Ｂ）成分のポリエチレングリコールとしては、水溶性のポリエチレングリコールの他にプロピレングリコールを少割合共重合したコポリエチレングリコールが使用される。

- 20    前述した（Ｂ）水溶性高分子化合物のうち、ケン化度が７５～９５モル％のポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールケン化度７４～９１モル％のカチオン変性ポリビニルアルコールおよびＫ価が２６～１００のポリビニルピロリドンが好ましい。

- 25    塗膜層における（Ｃ）微粒子は、平均粒径が２０～８０ｎｍ、好ましくは２５～７０ｎｍのものである。この（Ｃ）微粒子の平均粒径が２０ｎｍ未満では、積層フィルムのブロッキングしやすくなり、一方８０ｎｍを超えると、積層フィルムの削れ性が低下する。

（Ｃ）微粒子は、塗膜層を形成する組成物当り３～２５重量％、好ましくは５～２０重量％含有されている。

（Ｃ）微粒子としては、有機または無機の微粒子であって、具体的に炭酸カ

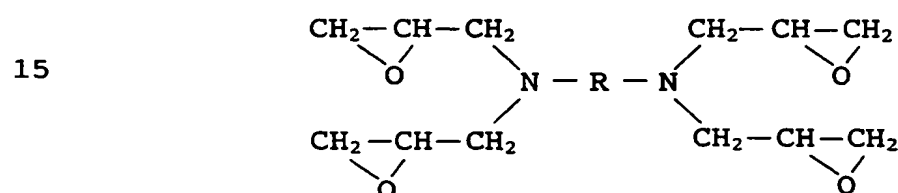
ルシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、カオリン、酸化ケイ素、酸化亜鉛、架橋アクリル樹脂粒子、架橋ポリスチレン粒子、メラミン樹脂粒子および架橋シリコン樹脂粒子が例示される。

本発明の塗膜層は、前記（Ａ）コポリエステル、（Ｂ）水溶性高分子化合物および（Ｃ）微粒子より実質的に形成されるが、さらに（Ｄ）多官能性エポキシ化合物を配合して架橋させた組成物であることができる。

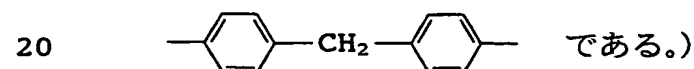
この（Ｄ）多官能性エポキシ化合物を配合して架橋させることにより、フィルムと塗膜層との接着性が改良され、さらに、インクジェットプリンターを使用する印刷後の塗膜層とインク受像との接着性が向上する。

（Ｄ）多官能性エポキシ化合物を配合する場合、その割合は、塗膜層の組成物当たり５～２０重量％好ましくは７～１５重量％である。

（Ｄ）多官能性エポキシ化合物としては、下記式で表される４個のエポキシ基を含有する化合物を好適なものとして挙げるることができる。



（式中Ｒは  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$  または、



また、塗膜層を形成する組成物中には、前記成分以外に、少割合のメラミン樹脂のごとき他の樹脂、帯電防止剤、着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤などを配合することができる。

次に前述した本発明の白色二軸配向ポリエステルフィルムの製膜法および塗膜層の積層法について説明する。

本発明のポリエステルフィルムは、酸化チタン粒子を含有するポリエステル組成物を調製し、その組成物を使用してテンター法、インフレーション法のごときそれ自体知られた製膜手段により製造することができる。

テンター法による製膜法が好ましく、その手段としては、逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法が挙げられる。具体的に逐次二軸延伸法について以下に詳述する。まず、ポリエステル組成物を乾燥後、融点以上の温度で熔融してスリット状のダイから冷却されたドラムの上に押出し急冷して未延伸シートを製造する。

- 5 これをロール加熱、赤外線加熱等で加熱し、縦方向に延伸して縦延伸フィルムを得る。縦延伸は2個以上のロールの周速差を利用して行うのが好ましい。縦延伸温度はポリエステルのガラス転移点 ( $T_g$ ) より高い温度、さらには  $T_g$  より  $20 \sim 40^\circ\text{C}$  高い温度とするのが好ましい。延伸倍率は、この用途の要求特性にもよるが、 $2.5$  倍以上  $4.0$  倍以下とするのが好ましい。さらに  $2.8$  倍以上  $3.9$  倍以下とするのが好ましい。 $2.5$  倍未満とするとフィルムの厚み斑が悪くなり良好なフィルムが得られず、 $4.0$  倍を超えると製膜中に破断が発生しやすくなる問題がある。縦延伸フィルムは、続いて、横延伸、熱固定、必要により熱弛緩の処理を順次施して二軸配向フィルムとするが、これらの処理はフィルムを走行させながらオンラインで行う。横延伸はポリエステルのガラス転移点 ( $T_g$ ) より  $20^\circ\text{C}$  高い温度から始める。そしてポリエステルの融点 ( $T_m$ ) より  $(120 \sim 30)^\circ\text{C}$  低い温度まで昇温しながら行う。この延伸開始温度は  $(T_g + 40)^\circ\text{C}$  以下であることが好ましい。また延伸最高温度は  $T_m$  より  $(100 \sim 40)^\circ\text{C}$  低い温度であることが好ましい。横延伸過程での昇温は連続的でも段階的 (逐次的) でもよい。通常逐次的に昇温する。例えばテンターの横延伸ゾーンをフィルム走行方向に沿って複数に分け、各ゾーンごとに所定温度の加熱媒体を流すことで昇温する。横延伸開始温度が低すぎるとフィルムの破れが起こり好ましくない。また延伸最高温度が  $(T_m - 120)^\circ\text{C}$  より低いとフィルムの熱収縮が大きくなり、また幅方向の物性の均一性が低下し好ましくない。一方延伸最高温度が  $(T_m - 30)^\circ\text{C}$  より高いとフィルムが柔らかくなり外乱等によってフィルムの破れが起こり好ましくない。横延伸倍率は、 $2.5$  倍以上  $4.0$  倍以下とするのが好ましい。さらに好ましくは、 $2.8$  倍以上  $3.9$  倍以下とするのが好ましい。 $2.5$  倍未満とするとフィルムの厚み斑が悪くなり良好なフィルムが得られず、 $4.0$  倍を超えると製

膜中に破断が発生しやすくなり問題がある。

本発明においては、白色ポリエステルフィルムの少なくとも片面に前記成分からなる塗膜層を積層するが、例えば延伸可能なポリエステルフィルムに塗膜層を形成する成分を含む水溶液を塗布した後、乾燥、延伸し必要に応じて熱処理することにより積層することができる。この水溶液の固形分濃度は、通常30重量%以下であり、10重量%以下がさらに好ましい。上記延伸可能なポリエステルフィルムとは、未延伸ポリエステルフィルム、一軸延伸ポリエステルフィルムまたは二軸延伸ポリエステルフィルムである。これらの中、フィルムの押出し方向（縦方向）に一軸延伸した縦延伸ポリエステルフィルムが特に好ましい。また、ポリエステルフィルムに水溶液を塗布する場合、通常の塗布工程、すなわち二軸延伸熱固定したポリエステルフィルムに該フィルムの製造工程と切り離れた工程で行うと埃やちり等を巻き込みやすく好ましくない。かかる観点よりクリーンな雰囲気での塗布、すなわちフィルムの製造工程での塗布が好ましい。そして、この塗布によれば、塗膜のポリエステルフィルムへの密着性がさらに向上する。塗布方法としては、公知の任意の塗布方法が適用できる。例えばロールコート法、グラビアコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、含浸法およびカーテンコート法などを単独または組合せて用いることができる。塗布量は走行しているフィルム1m<sup>2</sup>当たり0.5～20g、さらに1～10gが好ましい。水性液は水分散液または乳化液として用いるのが好ましい。

本発明の積層フィルムの具体的な実施態様の例（a）～（d）を示すと以下のとおりである。なお以下の説明において、白色ポリエステルフィルムとあるのは二軸配向フィルムを意味する。

（a）白色ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗膜層が形成された積層フィルムであって、該塗膜層が、（A）コポリエステルを構成する全ジカルボン酸成分に対するスルホン酸塩基を有するジカルボン酸成分の割合が1～16モル%であり、かつ二次転移点が20～90℃であるコポリエステル50～80重量%、（B）水溶性高分子化合物10～30重量%および（C）平均粒径が2

0～80 nmの微粒子3～25重量%から実質的になり、該塗膜の表面エネルギーが54～70 mN/mであることを特徴とするインク受像基材用ポリエステル積層フィルム。

- (b) 白色ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗膜層が形成された積層フィルムであって、該塗膜層が (A) 水性バインダー30～80重量%、(B) 水溶性高分子10～40重量%、(C) 平均粒径が20～80 nmの微粒子3～25重量%および (D) 多官能性エポキシ化合物架橋剤5～20重量%からなる成分を主成分として形成され、該塗膜層の表面エネルギーが50～70 mN/mであることを特徴とするインク受像基材用ポリエステル積層フィルム。
- 10 (c) 白色ポリエステルフィルムの少なくとも片面に (A) コポリエステル、(B) ポリエチレングリコールおよび (C) 微粒子を主成分として形成された塗膜層を積層したフィルムであって、該ポリエステルフィルムが、平均粒径0.1～0.2  $\mu$ mの酸化チタンを5～20重量%、および酸化チタン以外の平均粒径0.01～5.0  $\mu$ mの不活性粒子を0.01～0.5重量%含有し、平均光沢度が80.5～95%であり、かつ静摩擦係数が0.30～0.50であることを特徴とするインク受像基材用白色ポリエステル積層フィルム。
- 15 (d) 白色ポリエステルフィルムの少なくとも片面に (A) コポリエステル、(B) ポリエチレングリコールおよび (C) 微粒子を主成分として形成された塗膜層を積層したフィルムであって、該ポリエステルフィルムが、平均粒径0.2～0.5  $\mu$ mの酸化チタンを5～20重量%、および酸化チタン以外の平均粒径0.01～5.0  $\mu$ mの不活性粒子を0.01～0.5重量%含有し、平均光沢度が65～80%であり、かつX線回折強度比 (F-1/F-2) が下記式(1)を満足することを特徴とする白色ポリエステル積層フィルム。

$$0.05 \leq (F-1/F-2) \leq 0.15 \quad (1)$$

- 25 (式中F-1はフィルム表面に平行な(110)面によるX線回折強度、F-2はフィルム面に平行な(100)面によるX線回折強度を示す。)

#### 発明の効果

本発明によれば、高い光沢を有し、隠蔽性、搬送性に優れ、かつ折れじわ等

の発生しないインクジェットプリンター受像用基材として有用な白色ポリエステルフィルムを提供することができる。

### 実施例

- 5      以下、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、各特性値は以下の方法で測定した。

(1) 二次転移点

デュポン製 Thermal Analyst 2000型 示差熱量計にて、20℃/分の昇温速度にて測定した。

10      (2) 固有粘度

オルソクロロフェノール溶媒による溶液の粘度を35℃にて測定し求めた。

(3) - (a) 印刷前接着性

- 15      ポリエステルフィルムの塗膜面に、球状シリカ（平均粒径18 $\mu$ 、平均細孔径200オングストローム、平均細孔容積1.5cc/g）70重量%、ポリビニルアルコール（クラレ製PVA117）30重量%を混合した水性スラリーを乾燥厚さで20 $\mu$ m塗設し、その上に幅12.7mm、長さ150mmのスコッチテープ（スリーエム社製・No. 600）を気泡が入らないよう粘着し、この上をJIS・C2701（1975）記載の手動式荷重ロールでならして密着させた後、テープ幅に切り出す。このようにして作成したサンプルから
- 20      スコッチテープを剥離する際の、インク受像層のポリエステルフィルムからの剥離状態を観察して接着性を下記の通り評価した。

A：剥離が全く認められず、密着性良好

B：異物部分で僅かに剥離が認められる

C：剥離が顕著に認められる

25      (3) - (b) 印刷後接着性

ポリエステルフィルムの塗膜面に、球状シリカ（平均粒径18 $\mu$ 、平均細孔径200オングストローム、平均細孔容積1.5cc/g）70重量%、ポリビニルアルコール（クラレ製PVA117）30重量%を混合した水性スラリー



一を乾燥厚さで20  $\mu\text{m}$ 塗設し、その上に、インクジェットプリンター（EPSON製 PM-750C）でデジタルカメラ等で撮影した画像をパソコンに取り込み、印刷し、印刷の上に幅12.7 mm、長さ150 mmのスコッチテープ（スリーエム社製・No. 600）を気泡が入らないよう粘着し、この上  
5 をJIS・C2701（1975）記載の手動式荷重ロールでならして密着させた後、テープ幅に切り出す。このようにして作成したサンプルからスコッチテープを剥離する際の、インク受像層のポリエステルフィルムからの剥離状態を観察して接着性を下記の通り評価した。

A：剥離が全く認められず、密着性良好

10 B：異物部分で僅かに剥離が認められる

C：剥離が顕著に認められる

#### （4）摩擦係数

ASTM・D1894-63に準じ、東洋テスター社製のスリッパ測定器を使用し、フィルムの表面と裏面を合わせ、荷重1 kgを加えて静摩擦係数を  
15 測定した。摩擦係数が0.6を超えるとフィルム搬送性に支障をきたす。

#### （5）ブロッキング性

50 mm幅に切断したフィルムを2枚重ね、50 kg/cm<sup>2</sup>の荷重下40℃×50%RH×17時間処理した後、引張り試験機にて荷重を加えた箇所の剥離強度（g/50 mm）を測定した。剥離強度の値により下記の通り評価した。

20 剥離強度 $\leq$ 10 g/50 mm…ブロッキング性良好

10 g/50 mm<剥離強度 $\leq$ 30 g/50 mm…ブロッキング性やや良好

30 g/50 mm<剥離強度 …ブロッキング性不良

#### （6）表面エネルギー

W. A. Zisman: "Contact Angle, Wettability and Adhesion", Am. Chem. Soc., (1964)に従い、測定した臨界表面張力 $\gamma_c$ をもって、表面エネルギーとした。  
25

#### （7）水分散性

塗布剤を水で希釈して0.2重量%の水分散体とし、石英製セルを用いて、

日立製作所製 ダブルビーム分光光度計（228A型機）にて光線透過率を測定した。測定結果より下記の通り評価した。

光線透過率 $\geq 50\%$  ……水分散性良好

$50\% > \text{光線透過率} \geq 30\%$  ……水分散性やや良好

5  $30\% > \text{光線透過率}$  ……水分散性不良

#### (8) 耐湿性

前記ブロッキング性の評価において、処理条件を $60^\circ\text{C} \times 70\% \text{RH} \times 17$ 時間としたほかは同様の方法で剥離強度（g/50mm）を測定した。測定結果より下記の通り評価した。

10 剥離強度 $\leq 10 \text{ g/50mm}$  …耐湿性良好

$10 \text{ g/50mm} < \text{剥離強度} \leq 30 \text{ g/50mm}$  …耐湿性やや良好

$30 \text{ g/50mm} \leq \text{剥離強度}$  …耐湿性不良

#### (9) 平均光沢度（Gs）

(株) 村上色彩技術研究所製光沢計GM-3D型を使用し、JIS Z 8  
15 741-1962に準じて測定する。測定角は $60^\circ$ とし、測定数は $n=5$ とし、その平均値を平均光沢度（Gs）の値とする。

#### (10) 光線透過率

村上色彩技術研究所製 HR-100型ヘーズメーターにより、ASTM・D1003に準じて測定した。

#### 20 (11) 熱収縮率

ポリエステルフィルムを $150^\circ\text{C} \times 30$ 分熱処理した後の収縮率を標点間距離30cmで測定した。

#### (12) 中心線平均粗さ（Ra）

JIS B0601に準じて、(株) 小坂研究所製の高精度表面粗さ計SE-  
25 3FATを使用して、針の半径 $2 \mu\text{m}$ 、荷重30mgで拡大倍率5万倍、カットオフ0.08mmの条件下に、チロートを描かせ表面粗さ曲線からその中心線方向に測定長さLの部分抜きとり、この抜きとり部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸として、粗さ曲線を $Y=f(x)$ で表した時、次式で与えら

れた値をnm単位で表した。

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

この測定は基準長を1.25mmとして、4個測定し、平均値で表した。

(13) 鮮映性

- 5 インク受像層を塗布したポリエステルフィルムについて、インクジェットプリンター（EPSON製 PM-750C）でデジタルカメラ等で撮影した画像をパソコンに取り込み、印刷し、印刷物の鮮明性を目視で観察し、下記の通り評価した。

A：印刷が極めて鮮明性で良好・・・鮮映性が極めて良好

- 10 B：印刷が鮮明性で良好・・・鮮映性が極めて良好

C：印刷が不鮮明で鮮明性が不良・・・鮮映性が不良

(14) 分子配向係数（MOR）

- 王子製紙（株）製分子配向計MOA-2001Aを用いて、配向楕円体のプロットを得、このプロットを基に算出した長軸／短軸の比を分子配向係数（MOR）とした。
- 15

(15) 搬送性

エプソン製インクジェットプリンターPM-700Cの給紙トレイにフィルム100枚を重ね、連続給紙モードにて実印刷を行い下記基準によって判別した。

- 20 ○：供給および送り不良発生枚数が2枚以下。

△：供給および送り不良発生枚数が3～5枚。

×：供給および送り不良発生枚数が5枚を超える。

(16) 隠蔽性

- フィルムの片面に黒の油性マーカーで幅5mm、長さ5cmの線を引き、反対側の面より観察した結果を下記基準に従い判別した。
- 25

○：黒線が全く見えない。

△：黒線がやや見える。

×：黒線がはっきりと見える。

#### (17) X線回折強度比

X線源としてCuK- $\alpha$ を用いて、発散スリット1/2°、散乱スリット1/2°、受光スリット0.15mm、スキャンスピード1,000°/分の条件で測定し、Pseudo Voigt ピールモデルを用いた多重ピール分離法により、フィルム表面に平行な(100)面によるX線回折強度： $f(100)$ 、フィルム表面に平行な(1-10)面によるX線回折強度： $f(1-10)$ の比 $f(100)/f(1-10)$ を測定した。ただし、X線回折強度は各結晶面の回折ピークの面積を求め、この面積をX線回折強度とした。また、酸化チタン等の顔料に起因する反射ピークが $f(100)$ の近くにあるが、これを除いて面積を求めた。

#### (18) 光学濃度

フィルムを約100 $\mu$ mの厚みになるように重ね、光学濃度計(X-Rite 310TR)で測定した。厚みと光学濃度とのプロットを行い、100 $\mu$ mの厚みに相当する光学濃度を厚み100 $\mu$ m換算の光学濃度とした。

#### (19) L\*/a\*/b\*値

日本電色工業製SZ- $\Sigma$ 90型色差計により、Y=94.95、X=93.63、Z=112.32の三刺激値を有する白色標準板の上に、フィルムをのせた状態で測定した。なお、L\*値、a\*値、b\*値はCIE1976で定義されたL\*/a\*/b\*表色系によるものである。

#### 実施例Iおよび比較例II

ポリエチレンテレフタレートに表1に記載のアナターゼ型酸化チタン粒子および他の不活性粒子を添加し、280℃で熔融押出し、冷却固化して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを表1に記載の延伸条件で縦方向および横方向の順に延伸し熱処理して100 $\mu$ mの厚みの白色フィルムを得た。なお、縦延伸の直後に、酸成分がテレフタル酸(60モル%)、イソフタル酸(37モル%)および5-Naスルホイソフタル酸(3モル%)、グリコール成分がエチレング

- リコール（40モル%）、ネオペンチルグリコール（40モル%）およびビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物（20モル%）よりなる共重合ポリエステル（ $T_g = 30^\circ\text{C}$ ）65重量%、分子量1000のポリエチレンオキサイド16重量%、平均粒径40nmの架橋アクリル樹脂粒子10重量%ならびに
- 5 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル9重量%からなる組成の、固形分濃度4重量%の水溶液をロールコーターにて塗布した。この積層フィルムの特性を表1に示す。

表 1

	酸化チタン		滑剤(第2成分)		静摩擦 係数	平均 光沢度	R a nm	縦延伸条件		横延伸条件		MOR	隠蔽性	搬送性
	粒径 $\mu\text{m}$	配合量 wt%	種類	粒径 $\mu\text{m}$	配合量 wt%			温度 $^{\circ}\text{C}$	倍率倍	温度 $^{\circ}\text{C}$	倍率倍			
実施例 I-(1)	0.15	10	シリカ	0.03	0.05	0.40	88	100	3.0	120	3.3	2.5	○	○
実施例 I-(2)	0.15	20	シリカ	0.03	0.05	0.35	82	100	3.0	120	3.3	2.5	○	○
実施例 I-(3)	0.15	10	シリカ	0.03	0.05	0.38	92	110	3.0	120	3.5	3.8	○	○
実施例 I-(4)	0.15	10	シリカ	0.03	0.05	0.44	83	110	3.0	120	3.1	1.2	○	○
実施例 I-(5)	0.15	5	シリカ	1.50	0.50	0.31	81	100	3.0	120	3.3	2.5	○	○
比較例 I-(1)	0.30	20	シリカ	0.03	0.05	0.38	60	100	3.0	120	3.3	2.5	○	○
比較例 I-(2)	0.15	10	なし	—	—	0.62	93	100	3.0	120	3.3	2.5	○	×
比較例 I-(3)	0.15	10	シリカ	5.50	0.01	0.29	63	100	3.0	120	3.3	2.5	○	○
比較例 I-(4)	0.15	3	シリカ	4.00	0.30	0.33	81	100	3.0	120	3.3	2.5	△	○
比較例 I-(5)	0.15	10	シリカ	0.03	0.05	0.40	79	110	3.0	120	3.0	1.0	○	○

## 実施例Ⅱ および比較例Ⅱ

ポリエチレンテレフタレートに表2に記載のアナターゼ型酸化チタン粒子を添加し、280℃で熔融押出し、冷却固化して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを表2に記載の延伸条件で縦方向および横方向の順に延伸し熱処理

5 して100  $\mu\text{m}$ の厚みの白色フィルムを得た。なお、縦延伸の直後に、酸成分がテレフタル酸(60モル%)、イソフタル酸(37モル%)および5-Naスルホイソフタル酸(3モル%)、グリコール成分がエチレングリコール(40モル%)、ネオペンチルグリコール(40モル%)およびビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物(20モル%)よりなる共重合ポリエステル( $T_g = 3$

10 0℃)65重量%、分子量1,000のポリエチレンオキサイド16重量%、平均粒径40nmの架橋アクリル樹脂粒子10重量%ならびにポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル9重量%からなる組成の固形分濃度4重量%の水溶液をロールコーターにて塗布した。このフィルムの特性を表2に示す。

表 2

	酸化チタン		縦延伸条件		横延伸条件		X線回折 強度比	平均 光沢度	静止 摩擦係数	光学 濃度	L <sup>*</sup>	C <sup>*</sup>	2L+C <sup>*</sup>	搬送性
	粒径 μm	濃度 wt%	温度 ℃	倍率	温度 ℃	倍率								
実施例 II-(1)	0.3	12	100	3.0	120	3.3	0.08	76	0.48	0.8	93	6	192	○
実施例 II-(2)	0.4	20	100	3.0	120	3.3	0.08	68	0.44	1.3	94	6	194	○
実施例 II-(3)	0.3	12	110	3.0	120	3.5	0.05	79	0.51	1.0	93	6	192	○
実施例 II-(4)	0.3	12	110	3.0	120	3.1	0.15	66	0.43	0.9	93	6	192	○
実施例 II-(5)	0.4	5	100	3.0	120	3.3	0.08	83	0.53	0.7	95	5	195	○
比較例 II-(1)	0.3	20	100	3.0	120	3.3	0.08	61	0.38	1.2	93	3	189	○
比較例 II-(2)	0.08	20	100	3.0	120	3.3	0.1	98	0.63	1.1	94	14	202	×
比較例 II-(3)	0.3	20	110	3.0	120	3.0	0.2	63	0.41	1.5	93	9	195	○



## 実施例Ⅲおよび比較例Ⅲ

- ポリエチレンテレフタレートに表3に記載のアナターゼ型酸化チタン粒子および他の不活性粒子を添加し、280℃で熔融押出し、冷却固化して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを表3に記載の延伸条件で縦方向および横方向の順に延伸し熱処理して100μmの厚みの白色フィルムを得た。なお、縦延伸の直後に、酸成分がテレフタル酸(60モル%)、イソフタル酸(37モル%)および5-Naスルホイソフタル酸(3モル%)、グリコール成分がエチレングリコール(40モル%)、ネオペンチルグリコール(40モル%)およびビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物(20モル%)よりなる共重合ポリエステル(T<sub>g</sub>=30℃)65重量%、分子量1,000のポリエチレンオキサイド16重量%、平均粒径40nmの架橋アクリル樹脂粒子10重量%ならびにポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル9重量%からなる組成の固形分濃度4重量%の水溶液をロールコーターにて塗布した。この積層フィルムの特性を表3に示す。

表 3

	酸化チタン		滑剤(第2成分)		縦延伸条件		横延伸条件		X線 回折 強度比	平均 光沢度	光学 濃度	L*	C*	2L* <sup>1</sup> C*	搬送性
	粒径 μm	配合量 wt%	種類	粒径 μm	配合量 wt%	温度 ℃	倍率倍	温度 ℃	倍率倍						
実施例 III-(1)	0.3	10	シリカ	0.03	0.05	100	3.0	120	3.3	75	0.8	93	14	200	○
実施例 III-(2)	0.3	20	シリカ	0.03	0.05	100	3.0	120	3.3	70	1.3	94	14	202	○
実施例 III-(3)	0.3	10	シリカ	0.03	0.05	110	3.0	120	3.5	78	1.0	93	14	200	○
実施例 III-(4)	0.3	10	シリカ	0.03	0.05	110	3.0	120	3.1	65	0.9	93	14	200	○
実施例 III-(5)	0.3	5	シリカ	1.50	0.50	100	3.0	120	3.3	68	0.7	95	5	195	○
比較例 III-(1)	0.5	20	シリカ	0.03	0.05	100	3.0	120	3.3	60	1.2	93	3	189	○
比較例 III-(2)	0.3	20	なし	—	—	100	3.0	120	3.3	78	1.1	94	14	202	×
比較例 III-(3)	0.3	20	シリカ	0.03	0.05	110	3.0	120	3.0	63	1.5	93	9	195	○

## 実施例IV-1

テレフタル酸成分およびエチレングリコール成分からなるポリエステル（固有粘度が0.62）を20℃に維持した回転冷却ドラム上に溶融押し出しして未延伸フィルムとし、次に該未延伸フィルムを機械軸方向に3.6倍延伸した後、酸成分がテレフタル酸〔60モル％〕、イソフタル酸〔36モル％〕および5-Naスルホイソフタル酸〔4モル％〕、グリコール成分がエチレングリコール〔60モル％〕およびネオペンチルグリコール〔40モル％〕よりなる共重合ポリエステル（ $T_g = 30^\circ\text{C}$ 、以下、単に〔E〕という）65重量％、ケン化度86～89モル％のポリビニルアルコール16重量％、平均粒径40nmの架橋アクリル樹脂粒子10重量％並びにポリオキシエチレンラウリルエーテル9重量％からなる組成の、固形分濃度4重量％の水性液をロールコーターにて塗布した。

次いで、水性液を塗布した縦延伸フィルムを乾燥しつつ横方向に4倍延伸し、さらに230℃で熱固定して厚さ100 $\mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを得た。

このフィルムでの塗膜厚さは0.03 $\mu\text{m}$ 、中心線平均表面粗さは15nm、表面エネルギーは60mN/m、熱収縮率は縦方向で0.9％、横方向で0.2％であった。この積層フィルムの特性を表4に示す。

## 比較例IV-（1）

水性液を塗布しない以外は、実施例IV-（1）と同様にして得た二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表4に示す。

## 実施例IV-（2）～IV-（12）

塗布剤の種類と比率を表4に示すように変える以外は、実施例IV-（1）と同様にして二軸配向ポリエステルフィルムを得た。この積層フィルムの特性を表4に示す。

表 4

	塗膜層組成							接着性	表面エネルギー (mN/m)
	(A) ポリイソル		(B) 水溶性高分子		(C) 微粒子				
	種類 (注1)	重量%	種類 (注2)	重量%	種類 (注3)	重量%			
実施例IV-(1)	E	65	P	16	M	10	A	60	
実施例IV-(2)	E	70	P	11	M	10	A	57	
実施例IV-(3)	E	65	Q	16	M	10	A	58	
実施例IV-(4)	E	65	R	16	M	10	A	56	
実施例IV-(5)	F	65	P	16	M	10	A	60	
実施例IV-(6)	F	70	P	16	M	10	A	56	
実施例IV-(7)	F	60	P	21	M	10	A	63	
実施例IV-(8)	E	65	T	16	M	10	A	64	
実施例IV-(9)	E	65	U	16	M	10	A	64	
実施例IV-(10)	E	65	W	16	M	10	A	58	
実施例IV-(11)	E	65	X	16	M	10	A	57	
実施例IV-(12)	E	68	P	16	N	10	A	59	
比較例IV-(1)	-		-		-	7	C	47	

表4に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェットプリンター受像層用ポリエステルフィルムは接着性に優れる。

なお、表4においてコポリエステルの種類EおよびF（注1）は、下記の共重合体であることを示す。

- 5 E：テレフタル酸〔60モル%〕・イソフタル酸〔36モル%〕・5-Naスルホイソフタル酸〔4モル%〕／エチレングリコール〔60モル%〕・ネオペンチルグリコール〔40モル%〕の共重合体（ $T_g = 30^\circ\text{C}$ ）

- E：2,6-ナフタリンジカルボン酸〔20モル%〕・イソフタル酸〔76モル%〕・5-Kスルホテレフタル酸〔4モル%〕／エチレングリコール〔50モル%〕・ネオペンチルグリコール〔50モル%〕共重合体（ $T_g = 42^\circ\text{C}$ ）  
10

また、表4において水溶性高分子化合物の種類P、Q、R、T、U、WおよびX（注2）は、下記の化合物であることを示す。

P：ケン化度86～89mol%のポリビニルアルコール

Q：ケン化度76～82mol%のポリビニルアルコール

- 15 R：ケン化度91～94mol%のポリビニルアルコール

T：K価26～23、平均分子量40000のポリビニルピロリドン

U：K価90～100、平均分子量1200000のポリビニルピロリドン

W：ケン化度74～80mol%のカチオン変性ポリビニルアルコール

X：ケン化度86～91mol%のカチオン変性ポリビニルアルコール

- 20 表4において微粒子の種類MおよびN（注3）は、下記の化合物であることを示す。

M：平均粒径 40nmの架橋アクリル粒子

N：平均粒径 80nmのコロイダルシリカ粒子

実施例IV-（13）～IV-（16）および比較例IV-（2）～IV-（3）

- 25 塗膜層における（A）コポリエステルの種類を表5および表6に示すように変えて、 $T_g$ の異なるコポリエステルを用いた外は実施例IV-（1）と同様にして二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られた積層フィルムの特性を表5に示す。

表 5

	(A) の種類 (注 4)	(A) の T g (℃)	ブロッキング性	接着性
実施例Ⅳ-(13)	G	24	やや良好	A
実施例Ⅳ-(14)	H	45	良好	A
実施例Ⅳ-(15)	I	65	良好	A
実施例Ⅳ-(16)	J	79	良好	B
比較例Ⅳ-(2)	K	17	不良	A
比較例Ⅳ-(3)	L	98	良好	C

表 6

共重合成分	(注4) (A)の略称	(A)の共重合成分(数値はwt%を示す)							
		G	H	I	J	K	L		
	テレフタル酸	60	46	70		16	19		
	イソフタル酸	30	40	24	36	80			
	2,6-ナフタレンジカルボン酸		10		60		77		
	5-Na スルホイソフタル酸		4	6	4	4	4		
	5-K スルホイソフタル酸	4							
	エチレングリコール	5	60	60	70		90		
	ジエチレングリコール	3	2	3		5			
	1,4-ブタンジオール	42	2		10	60			
	ネオペンチルグリコール	50	36	37	20	35	10		

表 5 に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェットプリンター受像用ポリエステルフィルムは耐ブロッキング性および接着性に優れる。

実施例Ⅳ－（１７）～Ⅳ－（２１）および比較例Ⅳ－（４）～Ⅳ－（５）

（Ａ）コポリエステルのスルホン酸塩基を含有するジカルボン酸成分の割合を表 7 に示すように変えた外は実施例Ⅳ－（１）と同様にして二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られた積層フィルムの特性を表 7 に示す。

表 7

	（Ａ）コポリエステルの ジカルボン酸成分の割合（モル％）			水分散性	耐湿性
	5-Na スルホ イソフタル酸	テレフタル酸	イソフタル酸		
実施例 Ⅳ－（１７）	1	60	39	やや良好	良好
実施例 Ⅳ－（１８）	2	60	38	良好	良好
実施例 Ⅳ－（１９）	6	60	34	良好	良好
実施例 Ⅳ－（２０）	12	60	28	良好	良好
実施例 Ⅳ－（２１）	16	60	24	良好	やや良好
比較例 Ⅳ－（４）	0	60	40	不良	良好
比較例 Ⅳ－（５）	20	60	20	良好	不良

10

表 7 に示す結果から明らかなように、本発明における塗布剤は水分散性に優れ、本発明のインクジェットプリンター受像用ポリエステルフィルムは耐湿性に優れる。

実施例Ⅳ－（２２）～Ⅳ－（２４）および比較例Ⅳ－（６）～Ⅳ－（９）

（Ａ）コポリエステル、（Ｂ）水溶性高分子および（Ｃ）微粒子の比率を表 8 に示すように変えた外は実施例Ⅳ－（１）と同様にして二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られた積層フィルムの特性を表 8 に示す。

15



表 8

	塗膜層組成							摩擦係数	接着性	表面エネルギー (mN/m)
	(A) コポリイステル		(B) 水溶性高分子		(C) 微粒子					
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%				
実施例Ⅳ－(22)	H	55	P	26	M	10		0.32	A	65
実施例Ⅳ－(23)	H	61	P	20	M	10		0.33	A	62
実施例Ⅳ－(24)	H	70	P	11	M	10		0.38	A	58
比較例Ⅳ－(6)	H	50	P	40	M	10		0.69	B	70
比較例Ⅳ－(7)	H	79	P	2	M	10		0.32	C	51
比較例Ⅳ－(8)	H	31	P	50	M	10		0.62	C	70
比較例Ⅳ－(9)	H	74	P	7	M	10		0.34	C	53

表 8 に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェットプリンター受像用ポリエステルフィルムは接着性および搬送性に優れる。

実施例Ⅳ－（２５）～Ⅳ－（２６）および比較例Ⅳ－（１０）～Ⅳ－（１１）

- （Ｃ）微粒子の粒径を表 9 に示すように変えた外は実施例Ⅳ－（１）と同様に  
5 して二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られた積層フィルムの特性を表 9 に示す。

表 9

	（Ｃ）微粒子の平均粒径 （nm）	ブロッキング性
実施例Ⅳ－（２５）	20	やや良好
実施例Ⅳ－（２６）	80	良好
比較例Ⅳ－（１０）	10	不良
比較例Ⅳ－（１１）	130	良好

- 10 表 9 に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェットプリンター受像用ポリエステルフィルムは耐ブロッキング性に優れる。

実施例Ⅳ－（２７）～Ⅳ－（２８）および比較例Ⅳ－（１２）～Ⅳ－（１３）

- （Ａ）コポリエステル、（Ｂ）水溶性高分子および（Ｃ）微粒子の比率を表 1  
0 に示すように変えた外は実施例Ⅳ－（１）と同様にして二軸配向ポリエステル  
15 ルフィルムを得た。得られた積層フィルムの特性を表 1 0 に示す。

表 10

	(A) コポリマー 種類	重量%	(B) 水溶性 高分子 種類	重量%	(C) 微粒子 種類	重量%	摩擦係数 ( $\mu$ s)
実施例IV-(27)	H	72	P	16	M	3	0.39
実施例IV-(28)	H	55	P	16	M	20	0.3
比較例IV-(12)	H	74	P	16	M	1	0.62
比較例IV-(13)	H	48	P	16	M	27	0.31

表 10 に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェットプリンター受像用ポリエステルフィルムは搬送性に優れる。

#### 実施例Ⅳ－（29）

テレフタル酸成分およびエチレングリコール成分からなるポリエステル（固有粘度が 0.62）90 重量％と酸化チタン 10 重量％からなる組成物を 20℃に維持した回転冷却ドラム上に熔融押し出しして未延伸フィルムとし、次に該未延伸フィルムを機械軸方向に 3.6 倍延伸した後、酸成分がテレフタル酸 [60 モル％]、イソフタル酸 [36 モル％] および 5-Na スルホイソフタル酸 [4 モル％]、グリコール成分がエチレングリコール [60 モル％] およびネオペンチルグリコール [40 モル％] よりなる共重合ポリエステル（ $T_g = 30^\circ\text{C}$ 、以下、単に [E] という）65 重量％、ケン化度 86～89 モル％のポリビニルアルコール 16 重量％、平均粒径 40 nm の架橋アクリル樹脂粒子 10 重量％並びにポリオキシエチレンラウリルエーテル 9 重量％からなる組成の、固形分濃度 4 重量％の水性液をロールコーターにて塗布した。

次いで、水性液を塗布した縦配向フィルムを乾燥しつつ横方向に 4 倍延伸し、さらに 230℃で熱固定して厚さ 100  $\mu\text{m}$  の二軸配向フィルムを得た。このフィルムでの塗膜厚さは 0.03  $\mu\text{m}$ 、中心線平均表面粗さは 59 nm、光沢度が 65、光線透過率は 3％、熱収縮率は縦方向で 0.9％、横方向で 0.2％、鮮映性、接着性は良好であった。

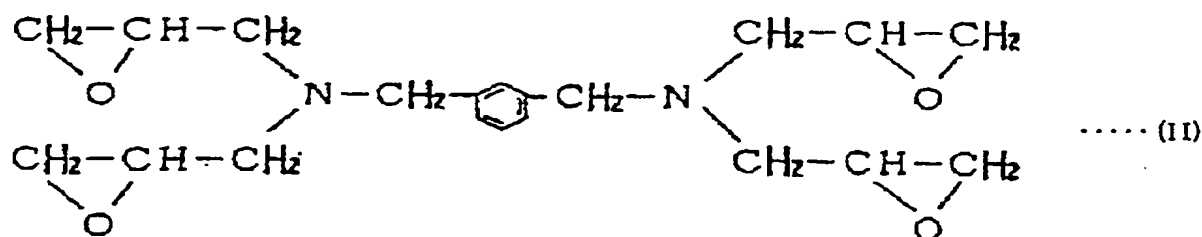
#### 比較例Ⅳ－（14）

実施例Ⅳ－（29）の（A）コポリエステルを L に変更する以外は実施例Ⅳ－（29）と同様にして二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。このフィルムでの塗膜厚さは 0.03  $\mu\text{m}$ 、平均表面粗さは 120 nm、光沢度が 41、光線透過率は 3％、熱収縮率は縦方向で 0.9％、横方向で 0.2％、鮮映性は不良で接着性が不足だった。

#### 実施例Ⅴ－（1）

テレフタル酸成分およびエチレングリコール成分からなるポリエステル（固有粘度が 0.62）を 20℃に維持した回転冷却ドラム上に熔融押し出しして

- 未延伸フィルムとし、次に該未延伸フィルムを機械軸方向に3.6倍延伸した後、(A) コポリエステルとして、酸成分がテレフタル酸〔60モル%〕、イソフタル酸〔36モル%〕および5-Naスルホイソフタル酸〔4モル%〕、グリコール成分がエチレングリコール〔70モル%〕およびネオペンチルグリコール〔30モル%〕よりなる共重合ポリエステル ( $T_g = 40^\circ\text{C}$ 、以下、単に[E]という) 51重量%、ケン化度86~89モル%のポリビニルアルコール20重量%、平均粒径40nmの架橋アクリル樹脂粒子10重量%、下記式(II)で示される化合物(Y) 10重量%並びにポリオキシエチレンラウリルエーテル9重量%からなる組成の、固形分濃度4重量%の水性液をロールコーターにて塗布した。次いで、水性液を塗布した縦延伸フィルムを乾燥しつつ横方向に4倍延伸し、さらに230℃で熱固定して厚さ100 $\mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを得た。このフィルムでの塗膜厚さは0.03 $\mu\text{m}$ 、中心線平均表面粗さは15nm、表面エネルギーは61mN/m、熱収縮率は縦方向で0.9%、横方向で0.2%であった。このフィルムの特性を表11に示す。



#### 比較例V-(1)

水性液を塗布しない以外は、実施例V-(1)と同様にして得た二軸配向ポリエステルフィルムの特性を表11に示す。

#### 実施例V-(2)~V-(10)

- 塗膜層の組成を表11に示すように変える以外は、実施例V-(1)と同様にして二軸配向ポリエステルフィルムを得た。この積層フィルムの特性を表11に示す。

表 11

	塗膜層組成										接着性		表面エネルギー (mN/m)
	(A) ポリイソ		(B) 水溶性高分子		(C) 微粒子		(D) 架橋剤		印刷前	印刷後			
	種類 (注1)	重量%	種類 (注2)	重量%	種類 (注3)	重量%	種類 (注4)	重量%					
実施例V-(1)	E-1	51	P	20	M	10	Y	10	A	A	61		
実施例V-(2)	H-1	51	P	20	M	10	Y	10	A	A	57		
実施例V-(3)	E-1	51	Q	20	M	10	Y	10	A	A	60		
実施例V-(4)	E-1	51	R	20	M	10	Y	10	A	A	56		
実施例V-(5)	E-1	51	T	20	M	10	Y	10	A	A	63		
実施例V-(6)	E-1	51	U	20	M	10	Y	10	A	A	64		
実施例V-(7)	E-1	51	W	20	M	10	Y	10	A	A	64		
実施例V-(8)	E-1	51	X	20	M	10	Y	10	A	A	58		
実施例IV-(9)	E-1	51	P	20	M	10	Z	10	A	A	57		
実施例V-(10)	E-1	54	P	20	N	7	Y	10	A	A	59		
比較例V-(1)	-		-		-				C		45		

表 1 1 に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェットプリンター受像用ポリエステルフィルムは接着性に優れる。

なお、表 1 1、表 1 2、表 1 4 において (A) コポリエステルの種類 (注 1) の E-1 は、下記の化合物であることを示す。

- 5 E-1 : テレフタル酸 [60 モル%]・イソフタル酸 [36 モル%]・5-Na スルホイソフタル酸 [4 モル%] / エチレングリコール [70 モル%]・ネオペンチルグリコール [30 モル%] の共重合ポリエステル ( $T_g = 40^\circ\text{C}$ )

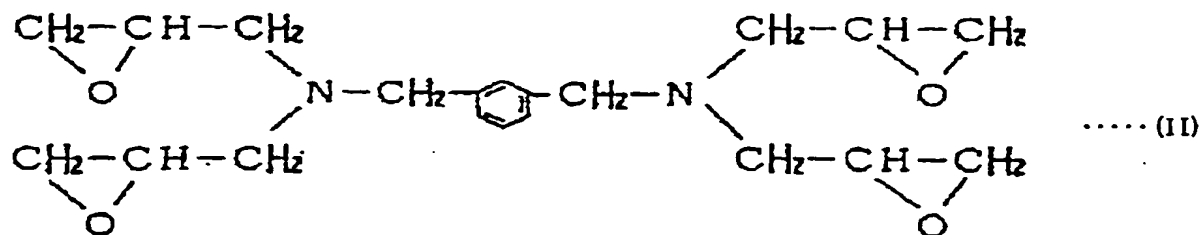
また、表 1 1、表 1 2、表 1 4 において (B) 水溶性高分子の種類 (注 2) の P、Q、R、T、U、W および X は、下記の化合物であることを示す。

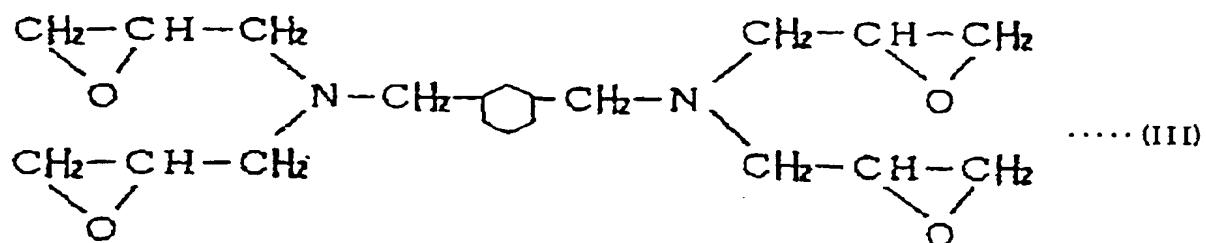
- 10 P : ケン化度 86 ~ 89 mol% のポリビニルアルコール  
 Q : ケン化度 76 ~ 82 mol% のポリビニルアルコール  
 R : ケン化度 91 ~ 94 mol% のポリビニルアルコール  
 T : K 価 26 ~ 23、平均分子量 40,000 のポリビニルピロリドン  
 U : K 価 90 ~ 100、平均分子量 1,200,000 のポリビニルピロ  
 15 リドン  
 W : ケン化度 74 ~ 80 mol% のカチオン変性ポリビニルアルコール  
 X : ケン化度 86 ~ 91 mol% のカチオン変性ポリビニルアルコール

表 1 1、表 1 2、表 1 4 において (C) 微粒子の種類 (注 3) の M および N は、下記の化合物であることを示す。

- 20 M : 平均粒径 40 nm の架橋アクリル粒子  
 N : 平均粒径 80 nm のコロイダルシリカ粒子

表 1 1、表 1 2、表 1 4 において (D) 架橋剤の種類 (注 4) の Y および Z は下記式 (II) および式 (III) の化合物であることを示す。





実施例V-(11)～V-(14)および比較例V-(2)～V-(5)

(A) コポリエステル、(B) 水溶性高分子、(C) 微粒子および(D) 架橋  
 5 剤の比率を表12に示すように変えた外は実施例V-(1)と同様にして二軸  
 配向ポリエステルフィルムを得た。得られた積層フィルムの特性を表12に示  
 す。



表 12

	塗膜層組成										接着性		摩擦 係数	表面 エネルギー (mN/m)
	(A) ポリイソ		(B) 水性高分子		(C) 微粒子		(D) 架橋剤		印刷前	印刷後				
	種類 (注1)	重量%	種類 (注2)	重量%	種類 (注3)	重量%	種類 (注4)	重量%						
実施例 V- (11)	E-1	41	P	30	M	10	Y	10		A	A	0.32	60	
実施例 V- (12)	E-1	60	P	11	M	10	Y	10		A	A	0.33	58	
実施例 V- (13)	E-1	46	P	20	M	10	Y	15		A	A	0.38	56	
実施例 V- (14)	E-1	54	P	20	M	10	Y	7		A	A	0.37	55	
比較例 V- (2)	E-1	21	P	50	M	10	Y	10		C	C	0.69	65	
比較例 V- (3)	E-1	64	P	7	M	10	Y	10		C	C	0.32	51	
比較例 V- (4)	E-1	61	P	20	M	10	Y	0		A	C	0.34	61	
比較例 V- (5)	E-1	31	P	20	M	10	Y	30		C	C	0.65	59	

表 1 2 に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェットプリンター受像用ポリエステルフィルムは接着性および搬送性に優れる。

実施例 V- (1 5) ~ V- (1 6) および比較例 V- (6) ~ V- (7)

(C) 微粒子の粒径を表 1 3 に示すように変えた外は実施例 V- (1) と同様に  
5 して二軸配向ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表 1 3 に示す。

表 1 3

	(C) 微粒子の平均粒径 (nm)	ブロッキング性
実施例 V- (1 5)	20	やや良好
実施例 V- (1 6)	80	良好
比較例 V- (6)	10	不良
比較例 V- (7)	130	良好

10

表 1 3 に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェットプリンター受像用ポリエステルフィルムは耐ブロッキング性に優れる。

実施例 V- (1 7) ~ V- (1 8) および比較例 V- (8) ~ V- (9)

(A) 水性バインダー、(B) 水溶性高分子、(C) 微粒子および (D) 架橋  
15 剤の比率を表 1 4 に示すように変えた外は実施例 V- (1) と同様にして二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。得られた積層フィルムの特性を表 1 4 に示す。

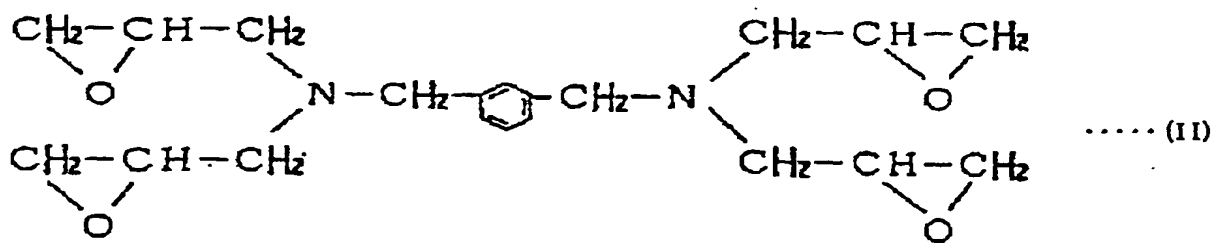
表 14

	塗膜層組成								摩擦係數 ( $\mu$ s)
	(A) ポリイソプレ		(B) 水溶性高分子		(C) 微粒子		(D) 架橋劑		
	種類 (注 1)	重量 %	種類 (注 2)	重量 %	種類 (注 3)	重量 %	種類 (注 4)	重量 %	
実施例 V- (17)	E-1	58	P	20	M	3	Y	10	0.38
実施例 V- (18)	E-1	41	P	20	M	20	Y	10	0.31
比較例 V- (8)	E-1	60	P	20	M	1	Y	10	0.68
比較例 V- (9)	E-1	34	P	20	M	27	Y	10	0.30

表 1 4 に示す結果から明らかなように、本発明のインクジェットプリンター受像用ポリエステルフィルムは搬送性に優れる。

#### 実施例 V - (19)

テレフタル酸成分およびエチレングリコール成分からなるポリエステル（固有粘度が 0.62）90 重量%と酸化チタン 10 重量%からなる組成物を 20℃に維持した回転冷却ドラム上に溶融押し出しして未延伸フィルムとし、次に該未延伸フィルムを機械軸方向に 3.6 倍延伸した後、(A) コポリエステルとして、酸成分がテレフタル酸 [60 モル%]、イソフタル酸 [36 モル%] および 5-Na スルホイソフタル酸 [4 モル%]、グリコール成分がエチレングリコール [70 モル%] およびネオペンチルグリコール [30 モル%] よりなる共重合ポリエステル（ $T_g = 40^\circ\text{C}$ ）51 重量%、ケン化度 86~89 モル%のポリビニルアルコール 20 重量%、平均粒径 40 nm の架橋アクリル樹脂粒子 10 重量%、下記式 (II) で示される架橋剤 10 重量%並びにポリオキシエチレンラウリルエーテル 9 重量%からなる組成の、固形分濃度 4 重量%の水性液をロールコーターにて塗布した。次いで、水性液を塗布した縦延伸フィルムを乾燥しつつ横方向に 4 倍延伸し、さらに 230℃で熱固定して厚さ 100  $\mu\text{m}$  の二軸延伸フィルムを得た。このフィルムでの塗膜厚さは 0.03  $\mu\text{m}$ 、中心線平均表面粗さは 58 nm、光沢度が 67、光線透過率は 3%、熱収縮率は縦方向で 0.9%、横方向で 0.2%、鮮映性および接着性は良好であった。



## 請求の範囲

1. 下記要件 (1) ~ (4) を満足するインクジェットプリンター受像基材用白色二軸配向ポリエステルフィルム。
- 5 (1) 該ポリエステルフィルム中における、平均粒径  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  を有する酸化チタン粒子の含有量が  $5 \sim 20$  重量%である、
- (2) 該ポリエステルフィルムは、平均光沢度が  $65 \sim 95\%$  である、
- (3) 該ポリエステルフィルムは、X線回折強度比  $(F-1/F-2)$  が下記式
- (1) の範囲である、
- 10  $0.05 \leq F-1/F-2 \leq 0.15$  (1)
- (式中  $F-1$  はフィルム表面に平行な  $(1\bar{1}0)$  面によるX線回折強度、 $F-2$  はフィルム面に平行な  $(100)$  面によるX線回折強度を示す。) かつ
- (4) 該ポリエステルフィルムは、静摩擦係数が  $0.3 \sim 0.6$  の範囲である。
- 15 2. 前記請求項1記載の白色二軸配向ポリエステルフィルムの少なくとも片面に下記 (A) ~ (C) の組成より実質的になる塗膜層が形成されたインクジェットプリンター受像基材用の白色二軸配向ポリエステル積層フィルム。
- (A) 二次転移点が  $20 \sim 90^\circ\text{C}$  のコポリエステル  $50 \sim 80$  重量%
- (B) 水溶性高分子化合物  $10 \sim 30$  重量%および
- 20 (C) 平均粒径  $20 \sim 80 \text{ nm}$  の微粒子  $3 \sim 25$  重量%
3. 該ポリエステルフィルムは、厚みが  $50 \sim 250 \mu\text{m}$  である請求項1または2記載のフィルム。
- 25 4. 該ポリエステルフィルムは、 $150^\circ\text{C}$  で30分間保持した時の熱収縮率が  $2\%$  以下である請求項1または2記載のフィルム。
5. 該ポリエステルフィルムは、CIE1976において定義された明度 ( $L^*$ )

および彩度 ( $C^*$ ) が下記式 (1) ~ (3) を満足する白度を有する請求項 1 または 2 記載のフィルム。

$$L^* \geq 90 \quad (1)$$

$$C^* \geq 3 \quad (2)$$

5  $2L^* + C^* \geq 190 \quad (3)$

(上記式中、 $C^* = \{(a^*)^2 + (b^*)^2\}^{1/2}$ である。)

10

6. 該ポリエステルフィルムは、光学濃度が 0.7 ~ 1.6 である請求項 1 または 2 記載のフィルム。

7. 該ポリエステルフィルムは、その表面の中心線平均粗さ ( $R_a$ ) が 30 ~ 100 nm である請求項 1 または 2 記載のフィルム。

15

8. 該ポリエステルフィルムは、分子配向係数 (MOR) が 1.1 ~ 4.0 である請求項 1 または 2 記載のフィルム。

9. 該ポリエステルフィルムは、前記酸化チタン粒子以外の平均粒径 0.01 ~ 5.0  $\mu\text{m}$  の不活性粒子がさらに 0.01 ~ 5.0 重量% 含有している請求項 1 または 2 記載のフィルム。

20

10. 該ポリエステルフィルムは、ポリエチレンテレフタレートより形成されている請求項 1 または 2 記載のフィルム。

25

11. 該塗膜層は、厚みが 0.02 ~ 1  $\mu\text{m}$  である請求項 1 または 2 記載のフィルム。

12. 該塗膜層は、その表面における表面エネルギーが 50 ~ 70 mN/m である請求項 2 記載の積層フィルム。

13. 該塗膜層は、(A) 二次転移点が20～90℃のコポリエステル55～75重量%、(B) 水溶性高分子12～25重量%および(C) 平均粒径20～80 nmの微粒子5～20重量%の組成より実質的になる請求項2記載の積層フィルム。

5

14. 該塗膜層における(A) コポリエステルは、それを構成する全ジカルボン酸成分中、スルホン酸塩基を有する全ジカルボン酸成分の割合が1～16モル%である請求項2記載の積層フィルム。

10 15. 該塗膜層における(A) コポリエステルは、二次転移点が25～80℃である請求項2記載の積層フィルム。

16. 該塗膜層における(B) 水溶性高分子化合物は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよびポリエチレングリコールからなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項2記載の積層フィルム。

15

17. 該塗膜層における(C) 微粒子は、平均粒径が25～50 nmである請求項2記載の積層フィルム。

20 18. 該塗膜層は、前記(A)、(B) および(C) の組成より実質的になる組成物に、さらに多官能性エポキシ化合物を配合して形成された塗膜層である請求項2記載の積層フィルム。

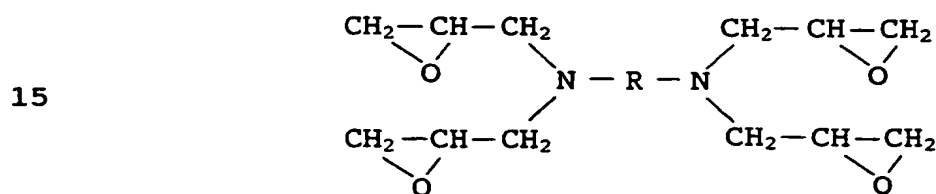
19. ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗膜層が形成された積層フィルムであって、該塗膜層が、(A) コポリエステルを構成する全ジカルボン酸成分に対するスルホン酸塩基を有するジカルボン酸成分の割合が1～16モル%であり、かつ二次転移点が20～90℃であるコポリエステル50～80重量%、(B) 水溶性高分子化合物10～30重量%および(C) 平均粒径が20～80 nmの微

25

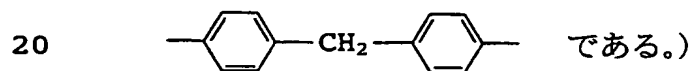
粒子 3～25 重量%から実質的になり、該塗膜の表面エネルギーが 54～70 mN/mであることを特徴とするインクジェットプリンター受像基材用ポリエステル積層フィルム。

- 5 21. ポリエステルフィルムの少なくとも片面に塗膜層が形成された積層フィルムであって、該塗膜層が (A) 水性バインダー 30～80 重量%、(B) 水溶性高分子 10～40 重量%、(C) 平均粒径が 20～80 nm の微粒子 3～25 重量% および (D) 多官能性エポキシ化合物架橋剤 5～20 重量% からなる成分を主成分として形成され、該塗膜層の表面エネルギーが 50～70 mN/mであることを特徴とするインクジェットプリンター受像基材用ポリエステル積層フィルム。
- 10

21. 該多官能性エポキシ化合物架橋剤が下記式で表される請求項 20 記載の積層フィルム。



(式中 R は  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$  または、



22. ポリエステルフィルムの少なくとも片面に (A) コポリエステル、(B) ポリアルキレンオキサイドおよび (C) 微粒子を主成分として形成された塗膜層を積層したフィルムであって、該ポリエステルフィルムが、平均粒径 0.1～0.25 μm の酸化チタンを 5～20 重量%、および酸化チタン以外の平均粒径 0.01～5.0 μm の不活性微粒子を 0.01～5.0 重量% 含有し、平均光沢度が 80.5～95% であり、かつ静摩擦係数が 0.30～0.50 であることを特徴とするインクジェットプリンター受像基材用白色ポリエステル積層フィルム。



23. ポリエステルフィルムの少なくとも片面に (A) コポリエステル、(B) ポリアルキレンオキサイドおよび (C) 微粒子を主成分として形成された塗膜層を積層したフィルムであって、該ポリエステルフィルムが、平均粒径  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$  の酸化チタンを  $5 \sim 20$  重量%、および酸化チタン以外の平均粒径  $0.01 \sim 5.0 \mu\text{m}$  の不活性微粒子を  $0.01 \sim 5.0$  重量%含有し、平均光沢度が  $65 \sim 80\%$  であり、かつ X 線回折強度比  $(F-1/F-2)$  が下記式 (1) を満足することを特徴とするインクジェットプリンター受像基材用白色ポリエステル積層フィルム。
- 10 
$$0.05 \leq (F-1/F-2) \leq 0.15 \quad (1)$$
- (式中  $F-1$  はフィルム表面に平行な  $(1\bar{1}0)$  面による X 線回折強度、 $F-2$  はフィルム面に平行な  $(100)$  面による X 線回折強度を示す。)
- 15 24. 請求項 2 記載の積層フィルムの塗膜層の表面にインク受像層を設けたインクジェットプリンター受像基材。
25. 請求項 1 記載の積層フィルムのインクジェットプリンター受像基材への使用。
- 20 26. 請求項 2 記載の積層フィルムのインクジェットプリンター受像基材への使用。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03060

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> B41M5/00, C09D201/00, C09D167/00, B32B27/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> B41M5/00, C08G63/00-64/42, B41M5/38-5/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, 911152, A2 (Mitsubishi Polyester Film Corporation), 28 April, 1999 (28.04.99), Full text & JP, 11-123801, A & KR, 99037318, A	1-3, 6, 10, 11, 13-20, 22-26
Y	EP, 835752, A2 (Diafoil Hoechst Co Ltd), 15 April, 1998 (15.04.98), Full text & JP, 10-109472, A	1-3, 11, 13-15, 17-19, 22-26
Y	JP, 10-287039, A (Toray Industries, Inc.), 27 October, 1998 (27.10.98), Full text (Family: none)	1-3, 6, 9-16, 18-20, 24-26
P, Y	EP, 953440, A2 (Mitsubishi Polyester Film Corporation), 03 November, 1999 (03.11.99), Full text & JP, 11-301104, A	1-3, 6, 10, 11, 13-20, 22-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
02 August, 2000 (02.08.00)Date of mailing of the international search report  
15 August, 2000 (15.08.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/03060

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B41M5/00, C09D201/00, C09D167/00, B32B27/36

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B41M5/00, C08G63/00-64/42, B41M5/38-5/40

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP, 911152, A2 (Mitsubishi Polyester Film Corporation) 28. 4月. 1999 (28. 04. 99) 全文 & JP, 11-123801, A&KR, 99037318, A  EP, 835752, A2 (Diafoil Hoechst Co Ltd) 15. 4月. 1998 (15. 04. 98)	1-3, 6, 10, 11, 13-20, 22-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 08. 00

国際調査報告の発送日

1.5.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲

印

2H

9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	全文 & JP, 10-109472, A	1-3, 11, 13-15, 17-19, 22-26
Y	JP, 10-287039, A (東レ株式会社) 27. 10月. 1998 (27. 10. 98) 全文 (ファミリーなし)	1-3, 6, 9-16, 18-20, 24-26
P, Y	EP, 953440, A2 (Mitsubishi Polyester Film Corporation) 3. 11月. 1999 (03. 11. 99) 全文 & JP, 11-301104, A	1-3, 6, 10, 11, 13-20, 22-26